

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-143628  
(43)Date of publication of application : 21.05.2002

---

(51)Int.Cl. B01D 53/02  
A61L 9/01  
B01J 20/18  
B01J 20/30  
C01B 39/22

---

(21)Application number : 2001-252719 (71)Applicant : BOC GROUP INC:THE  
(22)Date of filing : 23.08.2001 (72)Inventor : BULOW MARTIN  
OJO ADEOLA F  
FITCH FRANK R  
UNGER BALDUR  
BRANDT ALFONS

---

(30)Priority  
Priority number : 2000 648802 Priority date : 28.08.2000 Priority country : US

---

## (54) METHOD AND DEVICE FOR PURIFYING GAS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for lowering the level of nitrogen oxides and low molecular weight hydrocarbons in the air before introducing the air into a cryogenic air separator.

**SOLUTION:** This method for purifying gas contains a process in which at least one kind of nitrogen oxides and at least one kind of low molecular weight hydrocarbons are removed from the gas by performing a periodic adsorption processing comprising an adsorption process and an adsorbent reproducing process by using a multiple zeolite adsorbent. Therein, the multiple zeolite adsorbent is a synthetic one, contains zeolite type A of about 5–95 wt.% and zeolite type X of about 95–5 wt.% and at least a part of exchangeable cation of the zeolite A and at least a part of exchangeable cation of the zeolite X are bivalent cations.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-143628

(P2002-143628A)

(43)公開日 平成14年5月21日(2002.5.21)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 1 D 53/02  
A 6 1 L 9/01  
B 0 1 J 20/18  
20/30  
C 0 1 B 39/22

識別記号

F I  
B 0 1 D 53/02  
A 6 1 L 9/01  
B 0 1 J 20/18  
20/30  
C 0 1 B 39/22

テマコード(参考)  
Z 4 C 0 8 0  
B 4 D 0 1 2  
D 4 G 0 6 6  
4 G 0 7 3

審査請求 未請求 請求項の数11 OL 外国語出願 (全38頁)

(21)出願番号 特願2001-252719(P2001-252719)

(22)出願日 平成13年8月23日(2001.8.23)

(31)優先権主張番号 09/648802

(32)優先日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 591051184

ザ・ビーオーシー・グループ・インコーポレーテッド  
THE BOC GROUP INCORPORATED  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07974,  
ニュー・ブロヴィデンス, マーレイ・ヒル, マウンテン・アベニュー 575

(74)代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスを浄化する方法および装置

(57)【要約】

【課題】 極低温空気分離装置に空気を導入する前に空気中の窒素酸化物と低分子量炭化水素のレベルを低下させる方法を提供する。

【解決手段】 ガスを浄化する方法であって、複合ゼオライト吸着剤を用いて吸着工程と吸着剤再生工程を含む周期的な吸着処理を前記ガスに実施することにより前記ガスから少なくとも1種の窒素酸化物と少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する工程を含み、前記複合ゼオライト吸着剤は、合成されたものとして、約5～約95重量%のゼオライトタイプA及び約95～約5重量%のゼオライトタイプXを含み、そして前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである。

## 【特許請求の範囲】

- 【請求項1】 (a) 供給原料の空気の入口及び浄化された空気の出口を有する容器、  
 (b) 前記容器内に位置して前記空気入口に隣接する水蒸気選択性の吸着剤、及び  
 (c) 少なくとも1種の窒素酸化物及び少なくとも1種の低分子量炭化水素に対し選択性があり、前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記浄化された空気出口との間に位置する複合ゼオライト吸着剤、を含む装置であって、  
 前記複合ゼオライト吸着剤は、合成されたものとして、約5～約95重量%のゼオライトタイプA及び約95～約5重量%のゼオライトタイプXを含み、また前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである、装置。
- 【請求項2】 前記複合ゼオライト吸着剤は、  
 (1) ナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含む均一な水性シリカ及びアルミナを含有する反応混合物を形成する工程であって、前記反応混合物中の成分の濃度は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が約1.3～約3.5の範囲内にあり、 $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ モル比が約0.25～約5.0の範囲内にあり、 $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比が約0～約0.35の範囲内にあり、そして $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ モル比が約1.0より大きい前記工程、  
 (2) 前記反応混合物を結晶化処理する工程であって、この結晶化処理の少なくとも一部が前記反応混合物を約60～100℃の範囲の温度に維持することを含み、これにより複合ゼオライト生成物が生成する工程、及び  
 (3) 前記複合ゼオライト生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程、を含む方法によって調製される、請求項1記載の装置。
- 【請求項3】 前記ゼオライトタイプAの交換できる陽イオンの約50～約100%及び前記ゼオライトタイプXの交換できる陽イオンの約50～約100%はカルシウムイオンである、請求項1記載の装置。
- 【請求項4】 前記ゼオライトタイプXの少なくとも約50%は約0.9以上で約1.15未満の範囲の $\text{Si}/\text{Al}$ 原子比を有する、請求項3記載の装置。
- 【請求項5】 前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記複合ゼオライト吸着剤との間に位置する二酸化炭素選択性の吸着剤を更に含む、請求項1記載の装置。
- 【請求項6】 前記ゼオライトタイプXは約1.1より少ない $\text{Si}/\text{Al}$ 原子比を有する、請求項4記載の装置。
- 【請求項7】 前記ゼオライトタイプAの交換できる陽イオンの少なくとも90%及び前記ゼオライトタイプX

の交換できる陽イオンの少なくとも90%はカルシウムイオンである、請求項6記載の装置。

【請求項8】 前記複合ゼオライト吸着剤は約20～約50重量%のゼオライトタイプA及び約80～約50重量%のゼオライトタイプXを含む、請求項3記載の装置。

【請求項9】 前記複合ゼオライト生成物の少なくとも80重量%は約0.2～約1.5ミクロンの範囲の一次粒子寸法を有する、請求項2記載の装置。

【請求項10】 ガスを浄化する方法であって、複合ゼオライト吸着剤を用いて吸着工程と吸着剤再生工程を含む周期的な吸着処理を前記ガスに実施することにより前記ガスから少なくとも1種の窒素酸化物と少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する工程を含み、前記複合ゼオライト吸着剤は、合成されたものとして、約5～約95重量%のゼオライトタイプA及び約95～約5重量%のゼオライトタイプXを含み、そして前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである、前記ガスの浄化方法。

【請求項11】 前記空気から前記少なくとも1種の窒素酸化物と前記少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する前に、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトナトリウムX又はこれらの混合物を含む水蒸気選択性の吸着剤を通して前記空気を通過させることにより前記空気から水蒸気を除去することを更に含む、請求項10記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はガスの浄化、特に、空気中の窒素酸化物及び低分子量炭化水素の不純物レベルを低下させることに関する。詳細には、本発明はタイプAの結晶ユニット及びタイプXの結晶ユニットの両方を、“結晶化されたまま”的形態で、含有するゼオライト複合材料を空気に接触させることにより、空気から亜酸化窒素及び $\text{C}_2 - \text{C}_5$ 炭化水素ガスを同時に除去することに関する。

## 【0002】

【従来の技術】極低温空気分離装置(ASU)において、大気は極低温で液化され、次いで主用成分の窒素、酸素及びアルゴンに分別蒸留される。水蒸気及び二酸化炭素は空気が液化する温度より高い温度で凍るため、これらの化合物は、空気をその液化温度に冷やすのに使用される熱交換器中の氷及び凍った二酸化炭素の蓄積によりASU装置の管路が詰ることを回避するため、空気をASU装置に導入する前に大気中から除去される必要がある。ASUはASU供給空気から水蒸気及び二酸化炭素を除去するために空気予備浄化装置(PPU)を通常備えている。近代的なASU装置では、前記PPUは空気から水蒸気及び/又は二酸化炭素を選択的

に吸着する吸着剤物質の1層又はそれ以上の層を有する。このようなPPUは一般に圧力変動吸着(PSA)サイクル又は温度変動吸着(TSA)サイクルに基づいて運転される。空気中から水分を除去するのに適する吸着剤は活性アルミナ、シリカゲル及びナトリウムXゼオライトを含み、また空気中から二酸化炭素を除去するのに一般に使用される吸着剤はタイプXのゼオライトを含む。

【0003】また大気は少量の窒素酸化物及び低分子量炭化水素を含有する。大気中におけるこれらの不純物の濃度は空気中の水蒸気及び二酸化炭素の濃度よりも低いため、空気中にこれらが存在しても極低温空気分離の運転に問題を生じるとは考えられない。しかしながら、最近では、世界で稼動する石油精製及び化学製造工場の数と規模が増大しているため、大気中の窒素酸化物とガス状炭化水素の濃度は着実に増大している。更に、空気中のこれらのある種の不純物の濃度は大気中におけるこれらの寿命が極めて長いため、その増加が促進されている。亜酸化窒素( $N_2O$ )の“寿命”は、例えば、大気中において150年と長い。純度がより高い空気分離生成物の需要が増大しているため、またASU装置に置ける爆発の発生と火災の危険を回避するために、ASUに供給される空気から窒素酸化物及び炭化水素不純物を除去することも極めて望ましいか又は必要であると考えられる。

【0004】残念ながら、上述の吸着剤は、特に水分と二酸化炭素の存在下において窒素酸化物と炭化水素に対してほとんど又は全く選択性を持たない。従って、前記吸着剤は空気からこれらの不純物を効果的に除去できない。更に、ある種の吸着剤は空気から特定の低分子量炭化水素を選択的に除去し、また別の吸着剤は空気から窒素酸化物と他の低分子量炭化水素を優先的に吸着するが、単一の吸着剤で窒素酸化物と全ての普通の低分子量炭化水素の両方を空気から効果的に除去できるものは知られていない。例えば、陽イオン交換されたゼオライトAのようなタイプAゼオライト及び特にカルシウムゼオライトAは、空気から一部の炭化水素を選択的に除去するが、しかしこれらは窒素酸化物を優先的に吸着しない。他方では、カルシウムXゼオライトのような二価の陽イオン交換されたタイプXゼオライトは空気から窒素酸化物を容易に吸着するが、空気から全ての炭化水素を除去できない。

【0005】一般に実施されている吸着技術を用いて、大気から実質的に全ての低分子量炭化水素と窒素酸化物を除去する空気浄化装置を望む場合には、浄化装置内に複数の吸着剤層を備えることが必要であることが、上述の説明から理解できる。また空気から水蒸気と二酸化炭素を除去することが望まれる場合には、装置内に水蒸気を除去する吸着剤層と二酸化炭素を除去する吸着剤層を更に備えることが必要であろう。

【0006】種々のタイプX及びタイプAのゼオライトを製造する結晶化技術は特許及び技術文献に記述されている。これらの方法の典型的なものは米国特許のNo. 2,882,243、No. 2,882,244、No. 4,173,622、No. 4,303,629、No. 4,443,422、東ドイツ特許43,221及び英国特許No. 1,580,928及びTatic, M. 等の“ゼオライト：合成、構造、技術及び用途”、表面科学及び触媒の研究、24巻、129～136頁(1985)に記載されているものである。

【0007】洗剤の柔軟剤として使用されるアルカリ又はアルカリ土類陽イオン交換されたゼオライトA-LSXを製造する方法は米国特許のNo. 5,908,823に開示されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ASU内に導入する前に大気から上述の不純物の全てを除去するより効率的で安価な方法と装置を開発する努力が常に探求されている。本発明はこの目的を達成する方法とPPU装置を提供する。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】第1の広い態様によれば、本発明は、(a)供給原料の空気の入口及び浄化された空気の出口を有する容器、(b)前記容器内に位置して前記空気入口に隣接する水蒸気選択性の吸着剤、及び(c)少なくとも1種の窒素酸化物及び少なくとも1種の低分子量炭化水素に対し選択性があり、前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記浄化された空気出口との間に位置する複合ゼオライト吸着剤、を含む装置であって、前記複合ゼオライト吸着剤は、合成されたものとして、約5～約95重量%のゼオライトタイプA及び約95～約5重量%のゼオライトタイプXを含み、また前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである、装置を含む。

【0010】本発明の装置の態様の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト吸着剤は、(1)ナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含む均一な水性シリカ及びアルミナを含有する反応混合物を形成する工程であって、前記反応混合物中の成分の濃度は、 $SiO_2/AI_2O_3$ モル比が約1.3～約3.5の範囲内にあり、 $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$ モル比が約0.25～約5.0の範囲内にあり、 $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ モル比が約0～約0.35の範囲内にあり、そして $H_2O/(Na_2O+K_2O)$ モル比が約1.0より大きい前記工程、(2)前記反応混合物を結晶化処理する工程であって、この結晶化処理の少なくとも一部が前記反応混合物を約60～100℃の範囲の温度に維持することを含み、これにより複合ゼオライト生成物

が生成する工程、及び(3)前記複合ゼオライト生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程、を含む方法によって調製される。

【0011】本発明の装置の態様の別の好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプAの交換できる陽イオンの約50～約100%及び前記ゼオライトタイプXの交換できる陽イオンの約50～約100%はカルシウムイオンである。

【0012】本発明の装置の態様の別の好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプXの少なくとも約50%は約0.9以上で約1.15未満の範囲のSi/A1原子比を有する。更に好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプXは約1.1より少ないSi/A1原子比を有する。

【0013】本発明の装置の態様の別の好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプAの交換できる陽イオンの少なくとも90%及び前記ゼオライトタイプXの交換できる陽イオンの少なくとも90%はカルシウムイオンである。

【0014】本発明の装置の態様の別の好ましい特徴において、前記水蒸気選択性の吸着剤は活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトナトリウムX又はこれらの混合物を含む。

【0015】その他の好ましい特徴において、本発明の装置は前記容器内において前記水蒸気選択性の吸着剤と前記複合ゼオライト吸着剤との間に位置する二酸化炭素選択性の吸着剤を更に含む。この好ましい特徴において、前記二酸化炭素選択性の吸着剤はゼオライトタイプXを含む。

【0016】前記装置の態様の別の好ましい特徴において、工程(1)で形成される前記反応混合物中の成分の濃度は、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が約1.8～約2.8の範囲内にあり、(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/SiO<sub>2</sub>モル比が約1.4～約3.8の範囲内にあり、K<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)モル比が約0～約0.25の範囲内にあり、そしてH<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)モル比が約3.0より大きいようである。

【0017】前記装置の態様の別の好ましい特徴において、反応混合物は複合ゼオライト吸着剤を調製する方法の工程(2)の少なくとも一部を通じて約60～90℃の範囲の温度に維持される。

【0018】前記装置の態様の別の好ましい特徴において、複合ゼオライト生成物は約20～約50重量%のゼオライトタイプA及び約80～約50重量%のゼオライトタイプXを含む。

【0019】前記装置の態様の別の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤の調製方法は前記少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換された工程(3)の複合ゼオライト生成物を周囲温度～約150℃の範囲の温度で乾燥する工程を更に含む。

【0020】その他の広い態様によれば、本発明はガスを浄化する方法であって、複合ゼオライト吸着剤を用いて吸着工程と吸着剤再生工程を含む周期的な吸着処理を前記ガスに実施することにより前記ガスから少なくとも1種の窒素酸化物と少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する工程を含み、前記複合ゼオライト吸着剤は、合成されたものとして、約5～約95重量%のゼオライトタイプA及び約95～約5重量%のゼオライトタイプXを含み、そして前記ゼオライトAの交換できる陽イオンの少なくとも一部及び前記ゼオライトXの交換できる陽イオンの少なくとも一部は二価の陽イオンである。

【0021】前記ガス浄化の態様の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト吸着剤は、(a)ナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムの両方のイオンを含む均一な水性シリカ及びアルミナを含有する反応混合物を形成する工程であって、前記反応混合物中の成分の濃度は、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が約1.3～約3.5の範囲内にあり、(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)/SiO<sub>2</sub>モル比が約0.25～約5.0の範囲内にあり、K<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)モル比が約0～約0.35の範囲内にあり、そしてH<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)モル比が約1.0より大きい前記工程、(b)前記反応混合物を結晶化処理する工程であって、この結晶化処理の少なくとも一部が前記反応混合物を約60～100℃の範囲の温度に維持することを含み、これにより複合ゼオライト生成物が生成する工程、及び(c)前記複合ゼオライト生成物を二価の陽イオンと少なくとも部分的に交換する工程、を含む方法によって調製される。

【0022】前記ガス浄化の態様の他の好ましい特徴において、前記浄化されるガスは空気である。前記ガス浄化の態様の他の好ましい特徴において、前記周期的な吸着処理は温度変動吸着である。

【0023】前記ガス浄化の態様の他の好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプAの交換できる陽イオンの約50～約100%及び前記ゼオライトタイプXの交換できる陽イオンの約50～約100%はカルシウムイオンである。

【0024】前記ガス浄化の態様の他の好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプXの少なくとも約50%は約0.9以上で約1.15未満の範囲のSi/A1原子比を有する。より好ましい特徴において、前記ゼオライトタイプXは約1.1より少ないSi/A1原子比を有する。

【0025】その他の好ましい特徴において、前記ガス浄化方法は、前記ガスから前記少なくとも1種の窒素酸化物と前記少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する前に、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライトナトリウムX又はこれらの混合物を含む水蒸気選択性の吸着剤を通して前記ガスを通過させることにより前記ガスから水蒸気を除去することを更に含む。より好ましい特徴に

において、ガス浄化方法は、前記ガスから少なくとも1種の窒素酸化物と少なくとも1種の低分子量炭化水素を除去する前であるが、前記ガスから水蒸気を除去した後に、前記ガスにゼオライトタイプXを含む吸着剤を接触させることにより前記ガスから二酸化炭素を除去することをさらに含む。

【0026】前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、工程(a)で形成される前記反応混合物中の成分の濃度は、 $SiO_2/AI_2O_3$ モル比が約1.8～約2.8の範囲内にあり、 $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$ モル比が約1.4～約3.8の範囲内にあり、 $K_2O/(Na_2O+K_2O)$ モル比が約0～約0.25の範囲内にあり、そして $H_2O/(Na_2O+K_2O)$ モル比が約30より大きいようなものである。

【0027】前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、反応混合物は複合ゼオライト吸着剤を調製する方法の工程(2)の少なくとも一部を通じて約60～90℃の範囲の温度に維持される。

【0028】前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、複合ゼオライト生成物は約20～約50重量%のゼオライトタイプA及び約80～約50重量%のゼオライトタイプXを含む。

【0029】前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤の調製方法は前記少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換された工程(c)の複合ゼオライト生成物を周囲温度～約150℃の範囲の温度で乾燥する工程を更に含む。

【0030】前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、前記少なくとも1種の窒素酸化物は亜酸化窒素を含む。前記ガス浄化の態様の別の好ましい特徴において、前記少なくとも1種の低分子量炭化水素は $C_4H_4$ 、 $C_2$ 炭化水素、 $C_3$ 炭化水素、 $C_4$ 炭化水素、 $C_5$ 炭化水素、又はこれらの混合物を含む。より好ましい特徴において、前記少なくとも1種の低分子量炭化水素はエタン、エチレン、プロパン又はこれらの混合物を含む。

【0031】その他の好ましい態様において、前記ガス浄化方法の吸着剤再生工程は約150～280℃の範囲の温度で実施される。前記装置及び方法の態様の好ましい特徴において、前記複合ゼオライト生成物の少なくとも80重量%は約0.2～約15ミクロンの範囲の一次粒子寸法を有し、そして好ましくは約0.5～約5ミクロンの範囲の一次粒子寸法を有する。

【0032】前記装置及び方法の態様の他の好ましい特徴において、複合ゼオライト吸着剤の調製方法は少なくとも部分的に二価の陽イオン交換された複合ゼオライト生成物を結合剤を用いて凝集することを含む。より好ましい特徴において、前記方法は前記凝集した粒子を約400～800℃の温度で、好ましくは約500～約700℃の温度で焼成することを更に含む。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明の空気浄化装置及び方法に使用される窒素酸化物及び低分子量炭化水素選択性のゼオライトはゼオライトタイプAの結晶ユニット及びゼオライトタイプXの結晶ユニットの両方を含有する。前記タイプAの結晶ユニット、特に少なくとも部分的に二価の陽イオンで交換されたタイプAのゼオライト結晶ユニットはエタン、エチレン、プロパン、n-ブタン、等のような線状低分子量炭化水素を吸着するのに有効である。二価の陽イオンで交換されたタイプXのゼオライトユニット、特にカルシウムイオンで交換されたタイプXゼオライトユニットは窒素酸化物、特に亜酸化窒素をガス流から吸着するのに極めて有効である。また二価の陽イオンで交換されたタイプXゼオライトユニットは直鎖炭化水素、枝分かれ炭化水素、及び芳香族炭化水素のような寸法の大きい低分子量炭化水素をガス流から優先的に吸着する。本発明の目的のためには、低分子量炭化水素は8個までの炭素原子を有するものとして定義される。

【0034】本発明に使用される前記タイプA/タイプXのゼオライトは実質的に全てが二価の陽イオンで交換されるか、又は部分的に陽イオン交換されてもよく、その結果、これらのゼオライトは二価の陽イオンのみを含有するばかりではなく、通常はナトリウムイオン又はナトリウムとカリウムイオンの組合せである初めから前記ゼオライト上に存在する陽イオンも含有できる。ベースのゼオライトを少しだけ交換することも場合によっては好ましく、その結果、その交換できる陽イオンは二価の陽イオン交換されたタイプA及びタイプXの結晶ユニットに加えて、ナトリウム又はナトリウムとカリウムのタイプA及びタイプXのゼオライト結晶ユニットを含有するであろう。

【0035】タイプA及びXの結晶ユニットはゼオライト複合材料の製造における反応媒体とし使用されるヒドログルの結晶化を通じてゼオライト構造体中に導入される。ヒドログルの形成と結晶化に使用される方法は本発明に対して臨界的ではなく、一般には、所望のゼオライト構造体を生成できるどのような方法でもよい。ゼオライトの好ましい製造方法はここに参照用として挙げる米国特許N o. 5,908,823に詳細に記述される。

【0036】通常、窒素酸化物及び炭化水素選択性のゼオライトはアルミナ、シリカ及びナトリウムイオン又はナトリウムイオンとカリウムイオンとの混合物の原料を含有する水性反応混合物から、混合した $NaX/NaA$ 又は混合した $Na,KX/Na,KA$ のゼオライトを直接に合成することにより調製される。通常はヒドログルの形状を示す前記反応混合物は反応物の溶液、懸濁液又は乳濁液から形成できる。

【0037】アルミナ、シリカ及びナトリウムイオン又はナトリウム及びカリウムイオンの好ましい原料はシス

テム中に望ましくないイオンを導入しないような原料である。シリカの適当な原料は水ガラス、シリカゾル、エーロジル(aerosils) (ヒュームドシリカ) シリカゲル及び沈降シリカ等を含む。好ましいシリカ原料はシリカゾル及びケイ酸ナトリウム及び水和メタケイ酸ナトリウムのような種々のケイ酸塩を含む。有益なアルミナの原料は水和水酸化アルミニウム、ブソイド・ペーマイト、アルミナ三水和物、等を含む。好ましいアルミナ原料はアルミニ酸ナトリウム及び水和水酸化アルミニウムを含む。無定形の、部分的に結晶性の、または結晶性の粘土もシリカ及びアルミナの原料として使用できる。適当な粘土は生カオリン、焼成カオリン、メタカオリン、等のカオリン及びカオリナイト、ナクライト、ディッカイト、ハロイサイト、等のようなカンダイト(kandites)を含む。シリカ及びアルミナのその他の原料、例えば、シリカ・アルミナのような二成分系組成物も本発明に使用できる。好ましいナトリウムイオン源は水酸化ナトリウムを含み、また好ましいナトリウムとカリウムのイオン源は水酸化ナトリウム・水酸化カリウム混合物を含む。

【0038】反応混合物は任意の適当な方法で生成できる。典型的な方法は所望の温度においてアルミニ酸イオンの水性系、例えば、水溶液又は水性懸濁液、とシリカをヒドロゲルが生じるような比率で化合させることを含む。ヒドロゲル混合物を生成する好ましい方法は、好ましくは脱イオン水を用いてアルミニ酸ナトリウム水溶液とケイ酸ナトリウム水溶液とを別々に形成することを含む。次いでこの反応混合物を良好に化合したナトリウムA・ナトリウムXゼオライト生成物が生じるような温度で特定の時間維持し、その後、結晶化したゼオライトを濾過のような適当な技術により反応媒体から分離する。

【0039】前記系における成分の相対量は、反応混合物中の $S_iO_2/A_{12}O_3$ モル比が約1.3～約3.5、好ましくは約1.8～約2.8、そして最も好ましくは約2.0～約2.6の範囲内にあり、 $(Na_2O + K_2O)/S_iO_2$ モル比が約0.25～約5.0、好ましくは約1.4～約3.8、そして最も好ましくは約1.5～約3.6の範囲内にあり、 $K_2O/(Na_2O + K_2O)$ モル比が約0～約0.35、そして好ましくは約0～約0.25の範囲内にあり、そして $H_2O/(Na_2O + K_2O)$ モル比が約10より大きく、好ましくは約30より大きく、そして最も好ましくは少なくとも約40であるようなものである。

【0040】次いで反応混合物は適当な容器内で、例えば、軟鋼又はステンレススチールのタンク又は重合体で裏打ちされた容器内で、約45～約100℃の範囲の温度で結晶化される。しかしながら、前記結晶化の少なくとも一部は約60～約100℃の範囲の温度で実施される。なぜならば、このような高温はタイプAゼオライトの生成を促進するからである。好ましくは、前記反応混合物の少なくとも部分的な結晶化は約60～約90℃の

範囲の温度で実施される。本発明で使用される生成物中のタイプA及びタイプXのゼオライトの結晶ユニットの相対量は結晶条件の慎重な制御により制御できる。

【0041】結晶化工程は1.0～約1.1の $S_i/A_1$ 原子比を有するタイプXゼオライトとして定義される低ケイ素タイプX(LSX)ゼオライト、1.1を超えるが約1.2以下の範囲の $S_i/A_1$ 原子比を有するタイプXゼオライトとして定義される中間ケイ素タイプX(MSX)ゼオライト、及び1.2を超えるが約1.5以下の範囲の $S_i/A_1$ 原子比を有するタイプXゼオライトとして定義される一般的な高ケイ素タイプX(MSX)ゼオライトの1又はそれ以上を製造できるように制御できる。複合生成物のタイプX結晶部分の好ましいゼオライトはLSX及びMSXのゼオライトである。複合ゼオライト中の全ての又は実質的に全てのタイプX結晶ユニットはLSX結晶ユニットである。理想的には、結晶化の一部は70℃未満の温度で、好ましくは約50～約65℃の範囲の温度で実施される。なぜならば、この範囲の結晶化温度はLSXが生成する方向に結晶化を促進するからである。

【0042】ナトリウム又はナトリウム・カリウム混合物で交換されたゼオライト複合材料の好ましい製造方法は以下の工程を含む。第一に、アルミニ酸ナトリウムを脱イオン水に均一に分散し、生じた分散液を水酸化ナトリウム溶液又は水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムの溶液と混合することにより、アルミニ酸ナトリウム水溶液又はアルミニ酸ナトリウム・アルミニ酸カリウム混合水溶液を調製する。第二に、ケイ酸ナトリウム水溶液を脱イオン水で希釈する。次いで前記アルミニ酸ナトリウム又はアルミニ酸ナトリウム及びアルミニ酸カリウムの溶液及びケイ酸ナトリウム溶液を十分に搅拌し急速に混合して、均一な混合物を生成する。この混合工程は好ましくは約5～約60℃の範囲の温度で実施され、より好ましくは約20～約30℃の範囲の温度で実施される。この混合工程は一般に最大で約1時間まで実施されて、ヒドロゲルを生じる。このヒドロゲルを均質になるまで、例えば、30分間搅拌し、次いで結晶化容器内に、例えば、軟鋼又はステンレススチールのタンク又は重合体で裏打ちされた容器内に、移送する。結晶化は、典型的なゼオライト結晶化方法で用いられる任意の結晶化容器中において選択された結晶化温度で約15時間～約10日間、大気圧で実施される。次いで、必要に応じて、結晶化温度を調節して、タイプA及びタイプXのゼオライト粉末の所望の構造配合物を得る。反応混合物は任意に連続的又は断続的に搅拌できる。最後に、固体のゼオライト粉生成物が母液から、例えば、濾過により分離される。生成物は水(好ましくは、脱イオン水)又は約0.01Nの水酸化ナトリウム溶液で洗浄され、そして必要に応じて、約周囲温度～約150℃の範囲の温度で乾燥される。

【0043】前記粉末生成物は、合成されたものとして、ゼオライトA及びゼオライトXの結晶ユニットから構成された大部分が相互成長した微結晶と、この相互成長した微結晶が物理的力（接着力）及び／又は微結晶の境界間の化学的結合により互いに保持された凝結体どちら成る混合物を含む。

【0044】前記複合ゼオライト粉末は一般に約0.2～約1.5ミクロンの範囲の一次粒子寸法を有し、また本発明の好ましい態様において、前記粉末は約0.5～約5ミクロンの範囲の一次粒子寸法を有する。本発明において、“一次粒子寸法”は合成されたものとしての粉末生成物の平均化されたサイズの粒子に外接する球体のサイズに特有の直径として定義される。

【0045】所望により、本発明の方法で製造されたゼオライトは、例えば、ダイの中で圧縮し（結合剤を使用しないで）、次いで押し潰し、そして所望の寸法に篩い分けすることにより、ペレットに成形できる。本発明のゼオライトが工業用の吸着装置に使用される場合、凝結体内のカラム流体力学及びマクロ細孔拡散を制御するために、ゼオライトを結合剤を用いて凝結することが好ましい。モレキュラーシーブ科学技術の専門家はモレキュラーシーブを凝結する一般的な技術を知っている。このような技術は一般にモレキュラーシーブに結合剤を混合し、そして、例えば、この混合物を押し出し又はビーズ形成により凝結体粒子に成形することを含む。得られた“生の”成形された凝結体粒子を乾燥し、そして硬化、即ち、焼成することにより、結合剤を硬化させ、粒子を固めて粒子の破碎抵抗を増大させる。これは前記成形粒子を約400～約800℃の範囲の温度、好ましくは約500～約800℃の範囲の温度に加熱することにより達成される。

【0046】凝結工程で用いられる結合剤は入手可能であって、ガス吸着剤としてのゼオライトの所望の使用を妨害しない任意の多くの結合剤であればよい。ゼオライトを凝結させるのに適する結合剤は種々の粘土、シリカ、アルミナ、金属酸化物及びこれらの混合物、例えば、シリカ・アルミナ、シリカ・マグネシア、シリカ・ジルコニア、シリカ・トリア、シリカ・ベリリア、及びシリカ・チタニアのような二成分組成物、そしてシリカ・アルミナ・トリア、シリカ・アルミナ・ジルコニアのような三成分組成物を含む。本発明に使用される特定の結合剤は臨界的ではなく、そして上述の任意の又はその他の結合剤が本発明の方法に使用できる。粘土は価格が安くて入手が容易であるため、好ましい結合剤である。他の添加物が凝結工程を通じて混合物のレオロジー及び／又は最終活性化生成物の多孔性を制御するために使用できる。

【0047】ゼオライトと結合剤の相対比率は広範囲に変化できる。一般に、凝結体は約6.5～約9.9%ゼオライト及び約3.5～約1%結合剤を含み、そして好ましく

は約8.0～約9.6%ゼオライト及び約2.0～約4%結合剤（乾燥基準の重量%）を含む。

【0048】上述の工程により製造される複合ゼオライト粉末は二価の陽イオンで交換される。イオン交換工程は任意の公知の方法によりゼオライト粉末の凝集の前又は後で実施できる。代表的な方法はゼオライト粉末（乾燥前後の）又は焼成された凝結体粒子を、例えば、約周囲温度～約100℃の範囲の温度で所望のイオンの塩基又は塩の水溶液と接触させることを含む。その結果、ゼオライト上の最初のナトリウム又はナトリウムとカリウムのイオンの少なくとも一部が選択された二価の交換イオンと交換される。好ましい態様において、二価の陽イオン交換はゼオライト濾過ケーク上で達成される。イオン交換可能な二価の陽イオンは、とりわけ、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、銅、カドミウム、コバルト、マンガン、鉄、ニッケル及びこれらの混合物を含む。好ましい二価の陽イオンは周期表の第2a族のものであり、特にカルシウム、マグネシウム及びストロンチウム、及びこれらの混合物である。最も好ましい二価の陽イオンはカルシウムである。適当な二価の陽イオン塩基はCa(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、等を含み、また適当な塩は塩化物、硝酸塩、硫酸塩、等を含む。最も好ましい塩はCaCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub>、等のような塩化物である。好ましい二価の陽イオン塩基はCaCl<sub>2</sub>及びCa(OH)<sub>2</sub>を含む。イオン交換された粒子はこれらを約400～約800℃、好ましくは450～600℃の温度に加熱することにより活性化できる。

【0049】前記窒素酸化物及び低分子量炭化水素に対し選択性があるゼオライトは、吸着性ガスの浄化又はガス分離のような種々の工業的用途に使用できる。本発明の生成物が良好に適用される吸着の用途は極低温蒸留塔のような空気分離装置中に空気を導入する前に、温度変動吸着（TSA）又は圧力変動吸着（PSA）による空気の浄化である。本発明のゼオライトはこれらの高い吸着能力のために、このような方法に特に適している。本発明のゼオライトはこれらの特殊な吸着特性と優れた熱安定性のために、TSA方法に特に適している。

【0050】空気PPU装置において、前記窒素酸化物及び炭化水素に対し選択性があるゼオライトは單一層吸着法に使用されてもよく、又は他の吸着剤と組合せて使用されてもよい。好ましい用途において、ゼオライトは下流層、例えば、活性アルミナ、シリカゲル、等のような水選択性層及びゼオライトNaX、NaLSX、等のような二酸化炭素選択性層の下流層として使用される。水蒸気は大部分の一般的な吸着剤により強く吸着されるため、前記水選択性層を前記PPU装置の空気供給入口端に配置することが望ましい。同様に、二酸化炭素は多くの吸着剤により強く吸着されるため、二酸化炭素選択性層を前記窒素酸化物及び炭化水素に対し選択性がある

ゼオライトの上流に配置することが望ましく、最も好ましくは二酸化炭素選択性層を前記水選択性層と窒素酸化物及び炭化水素に対し選択性があるゼオライト層との間に配置することである。

【0051】P S A及びT S A方法は一般に周期的であり、少なくとも1つの吸着工程と吸着剤再生工程を含む。T S A方法においては、吸着工程は一般に約5～約50℃の範囲の温度で実施され、また吸着剤再生工程は一般に約100～約250℃の範囲の温度で実施される。

【0052】従来の装置を利用して複合ゼオライト吸着剤の合成及びその吸着プロセスを監視し、そして自動制御して効率的に連続運転できるようにすることは本発明の範囲内にあることが理解されるであろう。

【0053】本発明は特に示さない限り、部、パーセント及び比率はモル基準に基づく以下の実施例により更に説明される。実施例で作製されたゼオライト粉末サンプルは結晶化度及び相確認のためのPhilips APD 3600/2ディフラクトメーター(diffractometer)に基づくX-線粉末回折(XRD)により特徴付けられた。日立S-520顕微鏡に基づく走査型電子顕微鏡検査がサンプルの形態と結晶サイズを測定するために使用された。ARL-3510順次ICP分光計を用いた高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)がバルク化学組成を測定するために使用された。

#### 【0054】

##### 【実施例】実施例1～17

以下の実施例で使用した原料は、重量%基準で、アルミニウムナトリウム(5.7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び40.2%Na<sub>2</sub>O)、ケイ酸ナトリウム(29.8%SiO<sub>2</sub>及び8.8%Na<sub>2</sub>O)、水酸化ナトリウム、及び脱イオン水で

あった。各実施例において、水酸化ナトリウムを脱イオン水に十分に溶解し、そして生成した溶液にアルミニウムナトリウムを添加した。ケイ酸ナトリウムを別に脱イオン水に混合し、この混合物を前記アルミニウムナトリウム溶液に迅速に添加して、ヒドロゲルを生成した。このヒドロゲル組成物のモル比を表1に示す。各サンプルのヒドロゲルを30分間攪拌して均質な混合物を生成させ、次いでこの混合物を150ミリリットルのポリプロピレン瓶に入れて、この瓶を密封した。この密封した瓶を熱対流炉内に設置し、そして各サンプルの热水結晶化(hydrothermal crystallization)を自生圧力(autogeneous pressure)で静的に、そして表1に示す反応温度で実施した。サンプルを結晶化の過程を通じて定期的に回収した。結晶化の完了の後に、白色の固体生成物を真空濾過により回収し、0.01NのNaOH水溶液で洗浄し、そして周囲温度で一晩乾燥した。次いでこれらのサンプルを塩化ナトリウムの飽和水溶液上に貯蔵することにより、これらの平衡水容量(their equilibrium water capacity)まで再水和(rehydrated)した。結晶化の条件、XRDにより決定される生成物の同一性、及び生成物のバルク化学組成を表1に要約する。これらの実施例の全てに形成された生成物のXRDパターンはゼオライトX及びゼオライトAの両方の構造ユニットにより構成された複合材料のXRDパターンに一致する。この複合材料を走査型電子顕微鏡で検査した結果、純粋なゼオライトA又はゼオライトXのタイプの結晶に特有の形態よりもむしろ、連晶した粒子に特有の主要な構造粒子形態を示した。これらのゼオライト複合生成物のSi/AI原子比は1.04～1.12の範囲内であった。

#### 【0055】

##### 【表1】

実施例 No.	ゲル組成物			結晶化時間、 時間:分		結晶化度%		Si/Al	Na/Al
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OH/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	60°Cで	100°Cで	NaA	NaLSX		
1	2.25	3.69	70.1	78:24		13	88	1.06	0.99
2	-	-	-	94:21		12	90	1.08	1.02
3	-	-	-	102:18		13	90	1.07	1.01
4	-	3.60	75.0	75:31		13	62	1.08	0.98
5	-	-	-	90:15		16	86	1.05	0.98
6	-	-	-	98:25		16	86	1.05	0.98
7	2.30	3.70	65.0	45:11		55	49	1.04	1.00
8	-	-	-	53:00		56	49	1.06	1.02
9	-	-	-	69:19		53	52	1.06	1.01
10	2.50	3.50	70.0	24:15	4:00	48	51	1.12	1.04
11	-	-	-	24:15	7:00	49	52	1.11	1.03
12	-	-	-	24:15	24:00	47	57	1.12	1.03
13	2.35	3.50	-	24:00		24	74	1.07	1.02
14	-	-	-	30:00		23	74	1.05	1.01
15	-	-	-	24:00	2:00	24	75	1.06	1.03
16	-	-	-	24:00	6:00	21	78	1.06	1.01
17	-	-	-	24:00	70:10	10	89	1.03	1.01

**【0056】実施例18**

94.5グラムの工業銘柄のケイ酸ナトリウム(26.9% SiO<sub>2</sub>及び8.6% Na<sub>2</sub>O)に43.2ミリリットルの蒸留水を添加した。搅拌しながら、58グラムの工業銘柄50%水酸化ナトリウム溶液を前記ケイ酸ナトリウム溶液に添加し、そして生じた混合物を周囲温度で1時間搅拌した。次いで、90グラムの工業銘柄のアルミニン酸ナトリウム溶液(19.2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び18.9% Na<sub>2</sub>O)を激しく搅拌しながら徐々に(3~5分間)添加した。反応混合物の組成は4.5Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.5SiO<sub>2</sub>、19.1·8H<sub>2</sub>Oに相当する。生じた反応ゲルを更に15分間搅拌し、次いで金属の蓋を備える1000ミリリットルのガラス容器中に入れた。この蓋は著しい水の損失と結晶化を通じて過度の与圧を避けるための小さな開口を有する。前記ゲルを搅拌することなく周囲温度で3時間熟成させ、次いで水浴に入れて76℃の結晶化温度に45分間加熱した。18時間の結晶化の後に、プロセスを終了させた。固体生成物を濾過により回収し、250ミリリットルの3倍の量の蒸留水で洗浄し、そして約60℃で乾燥した。

【0057】XRD分析は回収された粉末が(純粋なゼオライトの参照サンプルと比較して)約30%ゼオライ

トAタイプ結晶ユニットと約70%ゼオライトXタイプ結晶ユニットから構成されることを示した。この複合材料を走査型電子顕微鏡で検査した結果、純粋な立方ゼオライトAに特有の形態の結晶が存在しないことが判明した。この生成物は2~5μmの一次粒子寸法と1.12のSi/Al比を有した。

**【0058】実施例19**

実施例18の生成物をMicromeriticsのGemini 2370吸着装置を用いた吸着測定により結晶化度に関して更に特徴付けた。55%相対湿度及び25℃における前記複合粉末生成物の平衡水吸着容量は28.2重量%であることが測定された。このミクロ細孔の容積がGemini 2370装置(77Kにおける窒素)によって測定され、そしてt-プロット法を用いて評価されて、活性物質の0.209cc/gになった。前記と同じ装置を用いて25℃で容積測定により測定された二酸化炭素吸着量は、1.8mmHg二酸化炭素圧力において36cc/g(STP)であり、34mmHg二酸化炭素圧力において78cc/g(STP)であった。

**【0059】実施例20**

実施例18の生成物から得られた15グラムの複合濾過ケーキ(含水量約35重量%)を200ミリリットルの

蒸留水に懸濁させた。この懸濁液を15分間攪拌し、次いでこれに29グラムのCaCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを加えた。生じた混合物を攪拌下で60℃に加熱し、更にこの温度で6時間攪拌した。生じた熱い懸濁液を急速に濾過し、そして濾過ケーキを100ミリリットルの3倍の量の蒸留水で洗浄した。洗浄した濾過ケーキを200ミリリットルの蒸留水に懸濁させた。この懸濁液を15分間攪拌し、次いで更にこれに29グラムのCaCl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを加えた。生じた混合物を次いで攪拌下で60℃に加熱し、そしてこの温度で攪拌しながら更に6時間維持した。生じた熱い懸濁液を急速に濾過し、そして二重に交換された濾過ケーキを100ミリリットルの3倍の量の蒸留水で洗浄し、そして60℃で少し乾燥した。この乾燥した物質を分析した結果、ナトリウムに対するカルシウムのイオン交換率は約96%であることが判明した。

#### 【0060】実施例21

240グラムの工業銘柄のケイ酸ナトリウム(27.6%SiO<sub>2</sub>及び8.5%Na<sub>2</sub>O)に420ミリリットルの蒸留水を添加した。攪拌下で、132グラムの工業銘柄50%水酸化ナトリウム溶液を124グラムの45%水酸化カリウム溶液に添加し、そして生じた混合物を周囲温度で約5分間攪拌した。次いで、257グラムの工業銘柄のアルミニン酸ナトリウム溶液(19.5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及び19.5%Na<sub>2</sub>O)を激しく攪拌しながら徐々に(3~5分間)添加した。反応混合物の組成は1.0K<sub>2</sub>O、4.0Na<sub>2</sub>O・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.25SiO<sub>2</sub>、100H<sub>2</sub>Oに相当する。生じた反応ゲルを更に15分間攪拌し、次いで小さな開口を有する金属の蓋を備える1000ミリリットルのガラス容器中に入れた。前記ゲ

ルを攪拌することなく35℃で3時間熟成させ、次いで水浴に入れて60℃の結晶化温度に45分間加熱した。

20時間の結晶化の後に、プロセスを終了させた。固体生成物を濾過により回収し、250ミリリットルの3倍の量の蒸留水で洗浄し、そして約60℃で乾燥した。

【0061】XRD分析は回収された粉末が(純粋なゼオライトの参照サンプルと比較して)約25%ゼオライトAタイプ結晶ユニットと約74%ゼオライトXタイプ結晶ユニットから構成されることを示した。55%相対湿度及び25℃における前記複合粉末生成物の平衡水吸着容量は27.5重量%であることが測定された。この複合ゼオライト粉末のSi/A1比は1.03である。

#### 【0062】実施例22(仮定されたもの)

この実施例では、実施例20の方法で調製された複合ゼオライト吸着剤を使用し、代表的なベンチスケールのT S A P P U装置に基づいて本発明の方法を試験することを意図する。試験用の空気供給流中に指示された濃度で存在するものと仮定される炭化水素を表2に示す。これらの炭化水素は一連の空気品質調査の結果に基づいて選ばれる。炭化水素の濃度は空気品質調査において最大観察値に基づいて設定された。全ての上記化合物の下方検出限度はFTIR分析により設定された。吸着温度、供給ガス圧及び表面速度はそれぞれ15℃、85.6psi及び0.59フィート/秒であると推定される。このT S A P P U試験で得られた結果を表2に報告する。全ての事例において、前記T S A P P U生成物中のCO<sub>2</sub>濃度は約1ppmであると推定される。

#### 【0063】

#### 【表2】

供給原料不純物(濃度, ppm)	検出限界(ppm)	%除去		
		UOP NaX	BOC NaLSX	本発明の複合ゼオライト
水(飽和)	1	100	100	100
CO <sub>2</sub> (400)	0.001	100	100	100
N <sub>2</sub> O(0.3-0.35)	0.005	35	45	100
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0.4-0.48)	0.007	100	100	100
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1.4-1.6)	0.01	35	40	100
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (1.4)	0.01	10	10	98
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (0.55-0.75)	0.01	100	100	100
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (1.5-1.6)	0.05	40	35	100
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1.6-1.8)	0.02	100	100	100

【0064】市販の吸着剤製品のUOP Na Xゼオライト(等級APG II)及びNa LSXはガス流からC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>及びH<sub>2</sub>Oを十分除去することを示す。これらの吸着剤は、しかしながら、ガ

ス流からN<sub>2</sub>O、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及びC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を部分的にのみ除去することを示す。また表2は本発明の複合ゼオライトがN<sub>2</sub>O及び存在する全ての炭化水素を含むガス流中の実質的に全ての微量不純物を除去できることを示す。

す。

【0065】本発明は特定の装置配置及び特定の実験に関して記述されてきたが、これらの特徴は本発明の単な

る例示であり、また変形例も熟考されるべきである。本発明の範囲は添付の特許請求の範囲の広さによってのみ限定される。

フロントページの続き

(72)発明者 マルティン・ピュロウ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07920,  
バスキング・リッチ, ジェイムズタウン・  
ロード 54

(72)発明者 アデオラ・エフ・オジョ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07076,  
スコッチ・ブレインズ, ティスペリー・コ  
ート 28

(72)発明者 フランク・アール・フィッチ  
アメリカ合衆国ニュージャージー州07921,  
ベドミンスター, エッジウッド・ロード  
58

(72)発明者 バルデュール・ウンゲル  
ドイツ連邦共和国デー-06846 デッソウ,  
ヴァルトヴェーグ 40ア-  
(72)発明者 アルフォンス・プラント  
ドイツ連邦共和国デー-06198 ザルツミ  
ュンデ, ファイルフェンヴェーグ 4  
Fターム(参考) 4C080 AA05 BB10 CC01 HH05 JJ01  
KK08 LL02 MM04 QQ01 QQ11  
4D012 BA02  
4G066 AA13D AA17D AA20A AA22A  
AA62B BA32 CA28 CA51  
DA03 FA03 FA14 FA34 FA37  
4G073 AA01 BA04 BA05 BA57 BA63  
CZ02 CZ04 DZ01 FB11 FB21  
FC25 FD01 FD08 GA01 UA06

【外国語明細書】

1. Title of Invention

TEMPERATURE SWING ADSORPTION PROCESS

1

## 2. Claims

1. Apparatus comprising:

- (a) a vessel having a feed air inlet and a purified air outlet;
- (b) a water vapor-selective adsorbent positioned within the vessel adjacent said air inlet;
- (c) a composite zeolitic adsorbent selective for at least one nitrogen oxide and at least one low molecular weight hydrocarbon positioned within the vessel between said water vapor-selective adsorbent and said purified air outlet, said composite zeolitic adsorbent, as synthesized, comprising about 5 to about 95% by weight zeolite type A and about 95 to about 5% by weight zeolite type X, and wherein at least part of the exchangeable cations of said zeolite A and at least part of the exchangeable cations of said zeolite X are divalent cations.

2. The apparatus of claim 1, wherein said composite zeolitic adsorbent is prepared by the process comprising the steps:

- (1) forming a uniform aqueous silica- and alumina-containing reaction mixture comprising sodium ions or both sodium and potassium ions, the concentrations of the components in said reaction mixture being such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio is in the range of about 1.3 to about 3.5; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio is in the range of about 0.25 to about 5.0, the  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is in the range of about 0 to about 0.35 and the  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is greater than about 10;
- (2) subjecting said reaction mixture to a crystallization procedure at least part of which includes maintaining said reaction mixture at a

2

temperature in the range of about 60 to about 100° C, thereby producing a composite zeolitic product; and

(3) at least partially exchanging said composite zeolitic product with divalent cations.

3. The apparatus of claim 1, wherein about 50 to about 100% of the exchangeable cations of said zeolite type A and about 50 to about 100% of the exchangeable cations of said zeolite type X are calcium ions.

4. The apparatus of claim 3, wherein at least 50% of said zeolite type X has a Si/Al atomic ratio in the range of about 0.9 to less than about 1.15.

5. The apparatus of claim 1, further comprising a carbon dioxide-selective adsorbent positioned within the vessel between said water vapor-selective adsorbent and said composite zeolitic adsorbent.

6. The apparatus of claim 4, wherein said zeolite type X has a Si/Al atomic ratio less than about 1.1.

7. The apparatus of claim 6, wherein at least 90% of the exchangeable cations of said zeolite type A and at least 90% of the exchangeable cations of said zeolite type X are calcium ions.

8. The apparatus of claim 3, wherein said composite zeolitic adsorbent comprises about 20 to about 50% by weight zeolite type A and about 80 to about 50% by weight zeolite type X.

9. The apparatus of claim 2, wherein at least 80% by weight of said composite zeolitic product has a primary particle dimension in the range of about 0.2 to about 15 microns.

10. A method of purifying a gas comprising the step of removing at least one nitrogen oxide and at least one low molecular weight hydrocarbon from said gas by subjecting said gas to a cyclic adsorption procedure comprising an adsorption step and an adsorbent regeneration step using a composite zeolitic adsorbent which, as synthesized, comprises about 5 to about 95% by weight zeolite type A and about 95 to about 5% by weight zeolite type X, and wherein at least part of the exchangeable cations of said zeolite A and at least part of the exchangeable cations of said zeolite X are divalent cations.

11. The method of claim 10, further comprising, prior to removing said at least one nitrogen oxide and said at least one low molecular weight hydrocarbon from said air, removing water vapor from said air by passing said air through a water vapor-selective adsorbent comprising activated alumina, silica gel, zeolite sodium X or mixtures thereof.

### 3. Detailed Description of Invention

#### FIELD OF THE INVENTION

This invention relates to the purification of gases, and more particularly to the decrease of impurity levels of nitrogen oxides and low molecular weight hydrocarbons in air. Specifically, the invention relates to the simultaneous removal of nitrous oxide and C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbon gases from air by contacting the air with a zeolitic composite which, in its "as crystallized" form, contains both type A crystalline units and type X crystalline units.

#### BACKGROUND OF THE INVENTION

In cryogenic air separation units (ASUs), atmospheric air is liquefied at cryogenic temperatures and subsequently fractionally distilled into its major components, nitrogen, oxygen and argon. Since water vapor and carbon dioxide freeze at temperatures well above the temperature at which air is liquefied, these compounds must be removed from atmospheric air prior to its introduction to the ASUs to avoid clogging of ASU equipment lines by the accumulation of ice and frozen carbon dioxide in the heat exchange equipment used to chill the air to its liquefaction temperature. ASUs are commonly equipped with air prepurification units (PPUs) to remove water vapor and carbon dioxide from ASU feed air. In modern ASU plants, the PPUs contain one or more layers of adsorbent materials which selectively adsorb water vapor and/or carbon dioxide from air. Such PPUs are generally operated on either pressure swing adsorption (PSA) cycles or temperature swing adsorption (TSA) cycles. Adsorbents suitable for the removal of moisture from air include activated alumina, silica gel and sodium X zeolite, and those typically used for the removal of carbon dioxide from air include type X zeolites.

Atmospheric air also contains trace amounts of nitrogen oxides and low molecular weight hydrocarbons. Since the concentration of these impurities in atmospheric air is much lower than the concentrations of water vapor and carbon dioxide in the air, their presence in air was not considered to be a problem in cryogenic air separation operations. In recent years, however, the concentration of nitrogen oxides and gaseous hydrocarbons in atmospheric air has been steadily growing as the number and size of operating petroleum refineries and chemical process plants in the world increases. Furthermore, the increase in concentration of some of these impurities in air is accelerating because of their extremely long life in the atmosphere. The "lifetime" of nitrous oxide ( $N_2O$ ), for example, in the atmosphere is as long as 150 years. Because of the increasing demand for higher purity air separation products, and to avoid the creation of explosion or fire hazards in ASUs, it is now often considered highly desirable or necessary to also remove nitrogen oxide and hydrocarbon impurities from the feed air to ASUs.

Unfortunately, the above-mentioned adsorbents have little or no selectivity for nitrogen oxides and hydrocarbons, particularly in the presence of moisture and carbon dioxide. Consequently, they do not effectively remove these impurities from air. Furthermore, although some adsorbents selectively remove certain low molecular weight hydrocarbons from air, while other adsorbents preferentially adsorb nitrogen oxides and certain other low molecular weight hydrocarbons from air, no single adsorbent material is known to effectively remove both nitrogen oxides and all common low molecular weight hydrocarbons from air. For example, type A zeolites, such as cation-exchanged zeolite A and particularly calcium zeolite A, selectively remove some hydrocarbons from air, but they do not preferentially adsorb nitrogen oxides, while, on the other hand, divalent cation-exchanged type X zeolites, such as calcium X zeolite, readily adsorb nitrogen oxides from air, but do not remove all hydrocarbons from air.

It can be appreciated from the above, that if it is desired to have an air purification system remove substantially all low molecular weight hydrocarbons and nitrogen oxides from atmospheric air using currently

practiced adsorption technology, it will be necessary to include multiple adsorbent layers in the purification system. If it is also desired to remove water vapor and carbon dioxide from the air, it may be necessary to additionally include in the system a layer of adsorbent to remove water vapor, and one to remove carbon dioxide.

Crystallization techniques for making various type X and type A zeolites are described in the patent and technical literature. Typical of such procedures are those described in U.S. Pat. Nos. 2,882,243, 2,882,244, 4,173,622, 4,303,629, 4,443,422, East German Patent 43,221 and British Pat. No. 1,580,928, and in Tatic, M. et al., in "Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application", Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 24, pp. 129-136 (1985).

A procedure for producing alkali or alkaline earth cation-exchanged zeolite A-LSX for use as softeners in detergents is disclosed in U. S. Patent No. 5,908,823.

Efforts to develop more efficient and less costly methods and equipment for removing all of the above-described impurities from atmospheric air prior to its introduction into an ASU are constantly sought. The present invention provides a method and PPU system which accomplish this goal.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

According to a first broad embodiment, the invention comprises apparatus comprising:

- (a) a vessel having a feed air inlet and a purified air outlet;
- (b) a water vapor-selective adsorbent positioned within the vessel adjacent the air inlet; and
- (c) a composite zeolitic adsorbent selective for at least one nitrogen oxide and at least one low molecular weight hydrocarbon positioned within the vessel between the water vapor-selective adsorbent and the

purified air outlet, the composite zeolitic adsorbent, as synthesized, comprising about 5 to about 95% by weight zeolite type A and about 95 to about 5% by weight zeolite type X, and wherein at least part of the exchangeable cations of said zeolite A and at least part of the exchangeable cations of said zeolite X are divalent cations.

In a preferred aspect of the apparatus embodiment of the invention, the composite zeolitic adsorbent is prepared by the process comprising the steps:

- (1) forming a uniform aqueous silica- and alumina-containing reaction mixture comprising sodium ions or both sodium and potassium ions, the concentrations of the components in the reaction mixture being such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio is in the range of about 1.3 to about 3.5; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio is in the range of about 0.25 to about 5.0, the  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is in the range of about 0 to about 0.35 and the  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is greater than about 10;
- (2) subjecting the reaction mixture to a crystallization procedure at least part of which includes maintaining the reaction mixture at a temperature in the range of about 60 to about 100° C, thereby producing a composite zeolitic product; and
- (3) at least partially exchanging the composite zeolitic product with divalent cations.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, about 50 to about 100% of the exchangeable cations of the zeolite type A and about 50 to about 100% of the exchangeable cations of the zeolite type X are calcium ions.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, at least 50% of the zeolite type X has a Si/Al atomic ratio in the range of about 0.9 to

less than about 1.15. In a more preferred aspect, the zeolite type X has a Si/Al atomic ratio less than about 1.1.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, at least 90% of the exchangeable cations of the zeolite type A and at least 90% of the exchangeable cations of the zeolite type X are calcium ions.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, the water vapor-selective adsorbent comprises activated alumina, silica gel, zeolite sodium X or mixtures thereof.

In another preferred aspect, the apparatus further comprises a carbon dioxide-selective adsorbent positioned within the vessel between the water vapor-selective adsorbent and the composite zeolitic adsorbent. In this preferred aspect, the carbon dioxide-selective adsorbent preferably comprises zeolite type X.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, the concentrations of the components in the reaction mixture formed in step (1) are such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio is in the range of about 1.8 to about 2.8; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio is in the range of about 1.4 to about 3.8, the  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is in the range of about 0 to about 0.25 and the  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is greater than about 30.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, the reaction mixture is maintained at a temperature in the range of about 60 to about 90° C during at least part of step (2) of the process of preparing the composite zeolitic adsorbent.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, the composite zeolitic product comprises about 20 to about 50% by weight zeolite type A and about 80 to about 50% by weight zeolite type X.

In another preferred aspect of the apparatus embodiment, the process of preparing the composite zeolitic adsorbent further comprises the step of

drying the at least partially divalent cation-exchanged composite zeolitic product of step (3) at a temperature in the range of ambient temperature to about 150° C.

According to another broad embodiment, the invention comprises a method of purifying a gas comprising the step of removing at least one nitrogen oxide and at least one low molecular weight hydrocarbon from the gas by subjecting the gas to a cyclic adsorption procedure comprising an adsorption step and an adsorbent regeneration step using a composite zeolitic adsorbent which, as synthesized, comprises about 5 to about 95% by weight zeolite type A and about 95 to about 5% by weight zeolite type X, and wherein at least part of the exchangeable cations of said zeolite A and at least part of the exchangeable cations of said zeolite X are divalent cations.

In a preferred aspect of the gas purification embodiment of the invention, the composite zeolitic adsorbent is prepared by the process comprising the steps:

- (a) forming a uniform aqueous silica- and alumina-containing reaction mixture comprising sodium ions, or both sodium and potassium ions, the concentrations of the components in the reaction mixture being such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio is in the range of about 1.3 to about 3.5; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio is in the range of about 0.25 to about 5.0, the  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is in the range of about 0 to about 0.35 and the  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio is greater than about 10;
- (b) subjecting the reaction mixture to a crystallization procedure at least part of which includes maintaining the reaction mixture at a temperature in the range of about 60 to about 100° C, thereby producing a composite zeolitic product; and

(c) at least partially exchanging the composite zeolitic product with divalent cations.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the gas being purified is air.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the cyclic adsorption procedure is temperature swing adsorption.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, about 50 to about 100% of the exchangeable cations of the zeolite type A and about 50 to about 100% of the exchangeable cations of the zeolite type X are calcium ions.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, at least 50% of the zeolite type X has a Si/Al atomic ratio in the range of about 0.9 to less than about 1.15. In a more preferred aspect, the zeolite type X has a Si/Al atomic ratio less than about 1.1.

In another preferred aspect, the gas purification method further comprises, prior to removing the at least one nitrogen oxide and the at least one low molecular weight hydrocarbon from the gas, removing water vapor from the gas by passing the gas through a water vapor-selective adsorbent comprising activated alumina, silica gel, zeolite sodium X or mixtures thereof. In a more preferred aspect, the gas purification method further comprises, prior to removing the at least one nitrogen oxide and the at least one low molecular weight hydrocarbon from the gas but subsequently to removing water vapor from the gas, removing carbon dioxide from the gas by contacting the gas with an adsorbent comprising zeolite type X.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the concentrations of the components in the reaction mixture formed in step (a) are such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar is in the range of about 1.8 to about 2.8; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio is in the range of about 1.4

to about 3.8, the K<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) molar ratio is in the range of about 0 to about 0.25 and the H<sub>2</sub>O/(Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) molar ratio is greater than about 30.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the reaction mixture is maintained at a temperature in the range of about 60 to about 90° C during at least part of step (b) of the process of preparing the composite zeolitic adsorbent.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the composite zeolitic product comprises about 20 to about 50% by weight zeolite type A and about 80 to about 50% by weight zeolite type X.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the process of preparing the composite zeolitic adsorbent further comprises the step of drying the at least partially divalent cation-exchanged composite zeolitic product of step (c) at a temperature in the range of ambient temperature to about 150° C.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment the at least one nitrogen oxide comprises nitrous oxide.

In another preferred aspect of the gas purification embodiment, the at least one low molecular weight hydrocarbon comprises CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> hydrocarbons, C<sub>3</sub> hydrocarbons, C<sub>4</sub> hydrocarbons, C<sub>5</sub> hydrocarbons, or mixtures thereof. In a more preferred aspect, the at least one low molecular weight hydrocarbon comprises ethane, ethylene, propane or mixtures thereof.

In another preferred embodiment, the adsorbent regeneration step of the gas purification method is carried out at a temperature in the range of about 150 to about 280° C.

In a preferred aspect of the apparatus and method embodiments, at least 80% by weight of the composite zeolitic product has a primary particle dimension in the range of about 0.2 to about 15 microns, and preferably

has a primary particle dimension in the range of about 0.5 to about 5 microns.

In another preferred aspect of the apparatus and method embodiments, the process of preparing the composite zeolitic adsorbent further comprises agglomerating the at least partially divalent cation-exchanged composite zeolitic product with a binding agent. In a more preferred aspect, the process further comprises calcining the agglomerated particles at a temperature of about 400 to about 800°C, and preferably at a temperature of about 500 to about 700°C.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The nitrogen oxide- and low molecular weight hydrocarbon-selective zeolite used in the air purification apparatus and process of the invention contains both zeolite type A crystal units and zeolite type X crystal units. The type A crystal units, particularly at least partially divalent-cation-exchanged type A zeolite crystal units, are effective for the adsorption of linear low molecular weight hydrocarbons, such as ethane, ethylene, propane, n-butane, etc. Divalent cation-exchanged type X zeolite units, particularly calcium-exchanged type X zeolite units, are highly effective for the adsorption of nitrogen oxides, particularly nitrous oxide, from gas streams. Divalent cation-exchanged type X zeolite units also preferentially adsorb larger sized low molecular weight hydrocarbons, such as straight-chain hydrocarbons, branched-chain hydrocarbons and aromatic hydrocarbons, from gas streams. For purposes of this invention, low molecular weight hydrocarbons are defined as having up to eight carbon atoms.

The type A/type X zeolites used in the invention can be substantially completely exchanged with divalent cations, or they can be partially cation exchanged, so that they contain not only the divalent cations, but also the cations originally on the zeolite, which are usually sodium ions or a combination of sodium and potassium ions. It is sometimes preferable to only partially exchange the base

zeolite, so that its exchangeable cations will include sodium or both sodium and potassium type A and type X zeolite crystal units in addition to the divalent cation-exchanged type A and type X crystal units.

The type A and X crystal units are incorporated in the zeolite structure during crystallization of the hydrogel used as the reaction medium in the preparation of the zeolite composite. The method used to prepare and crystallize the hydrogel is not critical to the invention and, in general, can be any procedure which produces the desired zeolite crystalline structure. A suitable procedure for preparing the zeolite is described in detail in U. S. Patent No. 5,908,823, the disclosure of which is incorporated herein by reference.

In general, the nitrogen oxide- and hydrocarbon-selective zeolite is prepared by directly synthesizing a mixed NaX / NaA or mixed Na,KX / Na,KA zeolite from an aqueous reaction mixture containing sources of alumina, silica and sodium ions or a mixture of sodium ions and potassium ions. The reaction mixture, which is usually in the form of a hydrogel, may be formed from a solution, suspension or emulsion of the reactants.

Preferred sources of alumina, silica and sodium ions or sodium and potassium ions are those that will not introduce undesired ions into the system. Suitable sources of silica include waterglasses, silica sols, aerosols (fumed silicas) silica gels, precipitated silicas, etc. Preferred silica sources include silica sols and the various silicates, such as sodium silicate and hydrated sodium metasilicate. Useful sources of alumina include hydrated aluminum hydroxide, pseudo-boehmite, alumina trihydrate, etc. Preferred alumina sources include sodium aluminate and hydrated aluminum hydroxide. Amorphous, partly crystalline or crystalline clays can also be used as sources of silica and alumina. Suitable clays include kaolins, such as raw kaolin, calcined kaolin, metakaolin, etc., and kandites, such as kaolinite, nacrite, dickite, halloysite, etc. Other sources of silica and alumina, for example, binary compositions such as silica-alumina, can also be used in the invention. Preferred sodium ion sources include sodium hydroxide, and preferred sodium and potassium ion sources include sodium hydroxide-potassium hydroxide mixtures.

The reaction mixture can be formed by any suitable method. A typical procedure comprises combining, at the desired temperature, aqueous systems, e. g., aqueous solutions or suspensions, of aluminate ions and silica in ratios that will produce a hydrogel. A preferred method of making the hydrogel mixture comprises separately forming sodium aluminate and sodium silicate aqueous solutions, preferably using deionized water. The reaction mixture is then maintained at a temperature that will produce the desired combined sodium A-sodium X zeolite product for a specified time period, after which the crystallized zeolite is separated from the reaction medium by any suitable technique, such as filtration.

The relative amounts of the components in the systems are such that the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio in the reaction mixture will be in the range of about 1.3 to about 3.5, preferably will be in the range of about 1.8 to about 2.8 and most preferably will be in the range of about 2.0 to about 2.6; the  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  molar ratio will be in the range of about 0.25 to about 5.0, preferably will be in the range of about 1.4 to about 3.8, and most preferably will be in the range of about 1.5 to about 3.6; the  $\text{K}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio will be in the range of about 0 to about 0.35 and preferably will be in the range of about 0 to about 0.25; and the  $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$  molar ratio will be greater than 10, preferably will be greater than about 30 and most preferably will be at least about 40.

The reaction mixture is then subjected to crystallization in suitable containers, for example, mild steel or stainless steel tanks or polymer-lined vessels, at temperatures in the range of about 45 to about 100° C. However, at least part of the crystallization is carried out at temperatures in the range of about 60 to about 100° C, because such higher temperatures promote the formation of type A zeolite. Preferably at least partial crystallization of the reaction mixture is carried out at temperatures in the range of about 60 to about 90° C. The relative amounts of crystal units of type A and type X zeolites in the products used in the invention can be controlled by careful control of the crystallization conditions.

The crystallization step can be tailored to produce one or more of low silicon type X (LSX) zeolite, defined as type X zeolite having a Si/Al atomic ratio of 1.0 to about 1.1, medium silicon type X (MSX), defined as type X zeolite having a Si/Al atomic ratio in the range of >1.1 to about 1.2, and conventional to high silicon type X, defined as type X zeolite having a Si/Al atomic ratio in the range of >1.2 to about 1.5. Preferred zeolites of the type X crystalline portion of the composite product are LSX and MSX zeolites. In the most preferred embodiments, all or substantially all of the type X crystal units in the composite zeolite are LSX crystal units. Ideally, part of the crystallization is carried out at temperatures below 70° C, and preferably at temperatures in the range of about 50 to about 65° C, since a crystallization temperature in this range promotes direction of the crystallization toward formation of LSX.

A preferred method of making the sodium or mixed sodium-potassium exchanged zeolite composite comprises the following steps: First, an aqueous sodium aluminate or mixed sodium aluminate-potassium aluminate solution is prepared by uniformly dispersing sodium aluminate in deionized water and mixing the resulting suspension with a solution of sodium hydroxide or a solution of sodium hydroxide and potassium hydroxide. Secondly, an aqueous sodium silicate solution is diluted with deionized water. The sodium aluminate or sodium and potassium aluminate solution and the sodium silicate solution are then rapidly mixed with sufficient agitation to produce a uniform mixture. The mixing process is preferably carried out at a temperature in the range of about 5 to about 60° C, and it is more preferably carried out at a temperature in the range of about 20 to about 30° C. The mixing step is generally carried out for a period of up to about 1 hour, and results in the formation of a hydrogel. The hydrogel is stirred until homogeneous, e. g., 30 minutes, and it is then transferred into crystallization vessels, e. g., mild steel or stainless steel tanks or polymer-lined vessels. Crystallization is carried out at atmospheric pressure for a period of about 15 hours to about 10 days at a selected crystallization temperature in any crystallization vessel used in typical zeolite crystallization processes. The crystallization temperature is then adjusted, if necessary, to produce the desired structural mix of type A

and type X zeolite powder. The reaction mixture may optionally be continuously or intermittently stirred. Finally, the solid zeolite powder product is separated from the mother liquor by, for example, filtration. The product is washed with water (preferably deionized water) or an aqueous solution of about 0.01 N sodium hydroxide solution, and, if necessary, dried at a temperature in the range of about ambient temperature to about 150° C.

The powder product, as synthesized, comprises a mix of crystallites, mostly intergrown, which are composed of zeolite A and zeolite X crystal units, and aggregates of the intergrown crystallites held together both by physical forces (adhesion) and/or chemical bonding between the crystallites in their boundary regions.

The composite zeolite powder generally has a primary particle dimension in the range of about 0.2 to about 15 microns and in preferred embodiments of the invention it has a primary particle dimension in the range of about 0.5 to about 5 microns. For purposes of this invention, "primary particle dimension" is defined as the diameter characteristic of the size of a sphere circumscribing the averaged-size particle of the as-synthesized powder product.

If desired, the zeolites produced by the method of the invention can be made into pellets by, for example, compaction in a die (without a binder) followed by crushing and sieving to the desired size. When the zeolites of the invention are to be used in industrial adsorbers, it may be preferred to aggregate the zeolites with binders to control the column fluid dynamics and macropore diffusion within the aggregates. Those skilled in molecular sieve technology are aware of conventional techniques for aggregating molecular sieves. Such techniques usually involve mixing the molecular sieve with a binder and shaping the mixture into aggregate particles, by, for example, extrusion or bead formation. The resulting "green" shaped aggregate particles are dried and cured, i. e., calcined, to set the binder and harden the particles so that they are more crush-resistant. This is accomplished by heating the shaped particles to a temperature in the range of about 400 to about 800°

C, and preferably to a temperature in the range of about 500 to about 800° C.

The binder used in the aggregation step can be any of the many binders that are available and that will not significantly interfere with the desired use of the zeolite as a gas adsorbent. Binders suitable for aggregating the zeolites include the various clays, silicas, alumina, metal oxides and mixtures thereof, for example, binary compositions such as silica-alumina, silica-magnesia, silica-zirconia, silica-thoria, silica-beryllia, and silica-titania, and ternary compositions, such as silica-alumina-thoria, silica-alumina-zirconia. The particular binder used in the invention is not critical and any of the above or other binders can be used in the process of the invention. Clay is a preferred binder because of its low cost and ready availability. Other additives may be used to control the rheology of the mixture during the aggregation step and/or the porosity of the final activated product.

The relative proportions of zeolite and binder may vary over a wide range. In general, the aggregate generally comprises about 65 to about 99% zeolite and about 35 to about 1 % binder, and it preferably comprises about 80 to about 96% zeolite and about 20 to about 4 % by weight binder (weight % on a dry basis).

The composite zeolite powder produced by the above-described steps is divalent cation exchanged. The ion-exchange step can be carried out before or after agglomeration of the zeolite powder by any of the well-known procedures. A typical procedure comprises contacting the zeolite powder (before or after drying) or the calcined aggregate particles with an aqueous base or salt solution of the desired ions at a temperature in the range of, for example, about ambient to about 100° C. This results in the replacement of at least part of the sodium or sodium and potassium ions initially on the zeolite with the selected divalent exchange ion or ions. In a preferred embodiment, the divalent cation exchange is performed on the zeolite filter cake. The divalent cation or cations which can be ion-exchanged include, among others, calcium,

magnesium, strontium, barium, zinc, copper, cadmium, cobalt, manganese, iron, nickel and mixtures of these. Preferred divalent cations are those of Group 2a of the periodic table, particularly calcium, magnesium and strontium, and mixtures of these. The most preferred divalent cation is calcium. Suitable divalent cation bases include as  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$ , etc., and suitable salts include chlorides, nitrates, sulfates, etc. The most preferred salts are the chlorides, such as  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , etc. Preferred divalent cation bases include  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca(OH)}_2$ . The ion-exchanged particles can be activated by heating them to a temperature of about 400 to about 800° C, but preferably to a temperature in the range of 450 to 600° C.

The nitrogen-oxide- and low molecular weight hydrocarbon-selective zeolites can be used in various industrial applications, such as adsorptive gas purification or gas separation. An adsorption application to which the products of the invention are well adapted is the prepurification of air by temperature swing adsorption (TSA) or pressure swing adsorption (PSA) prior to introducing the air into an air separation unit such as a cryogenic distillation column. The zeolites of the invention are particularly suitable for such processes because of their high adsorption capacity. They are especially suitable for TSA processes because of their specific adsorption properties and superior thermal stability.

In air PPU systems, the nitrogen oxide- and hydrocarbon-selective zeolite can be used in a single layer adsorption process or it can be used in combination with other adsorbents. In a preferred application, the zeolite is used as a downstream layer, for example, downstream of a water-selective layer, such as activated alumina, silica gel, etc., and a carbon dioxide-selective layer, such as zeolite NaX, NaLSX, etc. Since water vapor is more strongly adsorbed by most common adsorbents, it is desirable to position the water-selective layer at the air feed inlet end of the PPU. Similarly, carbon dioxide is strongly adsorbed by many adsorbents; accordingly, it is preferable to position the carbon dioxide-selective layer upstream of the nitrogen oxide- and hydrocarbon-selective zeolite, most preferably between the water selective layer and the nitrogen oxide- and hydrocarbon-selective zeolite layer.

PSA and TSA processes are generally cyclic and comprise at least an adsorption step and an adsorbent regeneration step. In TSA processes, the adsorption step is generally carried out at a temperature in the range of about 5 to about 50° C, and the adsorbent regeneration step is generally carried out at a temperature in the range of about 100 to about 250° C.

It will be appreciated that it is within the scope of the present invention to utilize conventional equipment to monitor and automatically regulate the composite zeolitic adsorbent synthesis and the adsorption process so that they can be fully automated to run continuously in an efficient manner.

The invention is further illustrated by the following examples, in which, unless otherwise indicated, parts, percentages and ratios are on a mole basis.

The zeolite powder samples made in the examples were characterized by X-ray powder diffraction (XRD) on a Philips APD 3600/2 diffractometer for crystallinity and phase identification. Scanning Electron Microscopy (SEM) on a Hitachi S-520 Microscope was used to determine the morphology and crystal size of the samples. Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP) using an ARL-3510 Sequential ICP Spectrometer was used for the determination of the bulk chemical composition.

#### EXAMPLES 1-17

The raw materials used in the following examples were, on a weight percentage basis: sodium aluminate, (57% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 40.2% Na<sub>2</sub>O); sodium silicate, (29.8% SiO<sub>2</sub> and 8.8% Na<sub>2</sub>O); sodium hydroxide; and deionized water. In each example, the sodium hydroxide was fully dissolved in deionized water, and sodium aluminate was added to the resulting solution. Sodium silicate was separately mixed with deionized water, and the mixture added rapidly to the sodium aluminate solution, thereby causing the formation of a hydrogel. The mole ratios of the hydrogel composition are shown in Table 1. The hydrogel of each sample

was stirred for about 30 minutes to produce a homogeneous mixture, and the mixture was then transferred into 150 ml polypropylene bottles, and the bottles were sealed. The sealed bottles were placed in a convection oven, and hydrothermal crystallization of each sample was carried out statically at autogeneous pressure and at the reaction temperature specified in Table 1. Samples were periodically withdrawn during the course of crystallization. After completion of the crystallization, the white solid product was recovered by vacuum filtration, washed with aqueous 0.01N NaOH solution and dried overnight at ambient temperature. The samples were then rehydrated to their equilibrium water capacity by storing them over a saturated aqueous sodium chloride solution. Crystallization conditions, product identity, as determined by XRD, and the bulk chemical composition of the products are summarized in Table 1. The XRD patterns of the products made in all these examples are consistent with that of a composite material constituted by both zeolite X and zeolite A structural units. Scanning electron microscopy of this material revealed primary structure particle morphology typical of intergrown particles, rather than morphology typical of pure zeolite A or zeolite X type crystals. The Si/Al atomic ratios of these zeolite composite products were between 1.04 and 1.12.

TABLE 1

Example No.	Gel Composition			Crystallization Time, hr:min		Crystallinity %		Si/AI	Na/AI
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	OH/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	at 60°C	at 100°C	NaA	NaLSX		
1	2.25	3.69	70.1	78:24		13	88	1.06	0.99
2	-	-	-	94:21		12	90	1.08	1.02
3	-	-	-	102:18		13	90	1.07	1.01
4	-	3.60	75.0	75:31		13	62	1.08	0.98
5	-	-	-	90:15		16	86	1.05	0.98
6	-	-	-	98:25		16	86	1.05	0.98
7	2.30	3.70	65.0	45:11		55	49	1.04	1.00
8	-	-	-	53:00		56	49	1.06	1.02
9	-	-	-	69:19		53	52	1.06	1.01
10	2.50	3.50	70.0	24:15	4:00	48	51	1.12	1.04
11	-	-	-	24:15	7:00	49	52	1.11	1.03
12	-	-	-	24:15	24:00	47	57	1.12	1.03
13	2.35	3.50	-	24:00		24	74	1.07	1.02
14	-	-	-	30:00		23	74	1.05	1.01
15	-	-	-	24:00	2:00	24	75	1.06	1.03
16	-	-	-	24:00	6:00	21	78	1.06	1.01
17	-	-	-	24:00	70:10	10	89	1.03	1.01

EXAMPLE 18

To 94.5 g of technical grade sodium silicate (26.9 % SiO<sub>2</sub> and 8.6 % Na<sub>2</sub>O) was added 432 ml of distilled water. Under stirring, 58 g of technical grade 50 % sodium hydroxide solution was added to the sodium silicate solution, and the resulting mixture was stirred at ambient

temperature for one hour. Then, 90 g of technical grade sodium aluminate solution (19.2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 18.9 % Na<sub>2</sub>O) was added slowly (within 3-5 minutes) under intense stirring. The composition of this reaction mixture corresponds to 4.5 . Na<sub>2</sub>O . Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2.5 SiO<sub>2</sub> . 191.8 H<sub>2</sub>O. The resulting reaction gel was stirred for another 15 minutes and then introduced into a 1000 ml glass vessel equipped with a metal lid. The lid had a small opening to avoid both significant loss of water and over-pressurization during crystallization. The gel was aged at ambient temperature for 3 hours without stirring, then placed in a water bath and heated for 45 minutes to a crystallization temperature of 76° C. After 18 hours of crystallization, the process was complete. The solid product was recovered by filtration, washed with three 250 ml portions of distilled water, and dried at approx. 60° C.

XRD analysis showed that the recovered powder was composed of about 30 % zeolite A type crystal units and about 70 % zeolite X type crystal units (compared with reference samples of the pure zeolites). Scanning electron microscopy of this composite material provided evidence that there were no crystals of a morphology typical of pure cubic zeolite A. The product had a primary particle size between 2 and 5 µm and a Si/Al ratio of 1.12.

#### EXAMPLE 19

The product of Example 18 was further characterized with regard to its high crystallinity by adsorption measurements using a Micromeritics' Gemini 2370 adsorption device. The equilibrium water adsorption capacity of the composite powder product at 55 % relative humidity and 25°C was determined to be 28.2 wt. %. The micropore volume, measured by means of the Gemini 2370 device (nitrogen at 77 K) and evaluated using the t-plot method, amounted to 0.209 cc/g of activated material. The carbon dioxide adsorption, determined volumetrically at

25° C using the same device, was 36 cc/g (STP) at 1.8 mm and 78 cc/g (STP) at 34 mm Hg carbon dioxide pressure.

#### EXAMPLE 20

Fifteen g of composite filter cake (water content approx. 35 wt.%) obtained from the product of Example 18 was suspended in 200 ml of distilled water. The suspension was stirred for 15 minutes, and then 29 g of  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was added thereto. The resulting mixture was heated under stirring to 60° C and further stirred at this temperature for 6 hours. The resulting hot suspension was rapidly filtered, and the filter cake was washed with three 100 ml portions of distilled water. The washed filter cake was suspended in 200 ml of distilled water. The suspension was stirred for 15 minutes, after which another 29 g of  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was added thereto. The resulting mixture was then heated under stirring to 60° C and maintained at this temperature under stirring for another 6 hours. The resulting hot suspension was rapidly filtered, and the double-exchanged filter cake washed with three 100 ml portions and slightly dried at 60° C. Analysis of the dried material showed an ion exchange of calcium versus sodium of about 96 %.

#### EXAMPLE 21

To 240 g of technical grade sodium silicate (27.6 %  $\text{SiO}_2$  and 8.5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) was added 420 ml of distilled water. Under stirring, 132 g of technical grade 50 % sodium hydroxide solution and 124 g of 45 % potassium hydroxide solution were added and the resulting mixture was stirred at ambient temperature for about 5 minutes. Then, 257 g of technical grade sodium aluminate solution (19.5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 19.5 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ) was added slowly (within 3-5 minutes) under intense stirring. The composition of this reaction mixture corresponds to  $1.0 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4.0 \cdot$

$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.25 \text{ SiO}_2 \cdot 100 \text{ H}_2\text{O}$ . The resulting reaction gel was stirred for another 15 minutes and then introduced into a 1000 ml glass vessel equipped with a metal lid having a small opening. The gel was aged at 35° C for 3 hours without stirring, then placed into a water bath and heated during 45 minutes to a crystallization temperature of 60° C. After 20 hours of crystallization, the process was complete. The solid product was recovered by filtration, washed with three 250 ml portions of distilled water, and dried at about 60° C.

XRD analysis showed that the recovered powder was composed by ca. 25 % of zeolite A type crystal units and ca. 74 % of zeolite X type crystal units (compared with reference samples of the pure zeolites). The equilibrium water adsorption capacity of the composite powder product at 55 % relative humidity and 25°C was determined to be 27.5 wt. %. The Si/Al ratio for this composite zeolite powder is 1.03.

#### EXAMPLE 22 (HYPOTHETICAL)

In this example, testing of the process of the invention on a typical bench-scale TSA PPU unit, using composite zeolitic adsorbent made by the process of Example 20, is projected. The hydrocarbons assumed to be in the test air feed stream at the indicated concentrations are set forth in Table 2. These hydrocarbons are selected based on the results of a series of air quality surveys. The concentrations of the hydrocarbons were set based on the maximum observed values in the air quality surveys. The lower detection limits of all the above compounds were established by FTIR analysis. The adsorption temperature, feed gas pressure and superficial velocity are assumed to be 15° C, 85.6 psia, and 0.59 ft/sec, respectively. The projected results of this TSA PPU test experiment are reported in Table 2. In all cases the CO<sub>2</sub> concentration in the TSA PPU product is assumed to be about 1 ppm.

TABLE 2

Feed Impurity (Conc., ppm)	Detection Limit (ppm)	% Removal		
		UOP NaX	BOC NaLSX	Present Invention Composite Zeolite
Water (saturated)	1	100	100	100
CO <sub>2</sub> (400)	0.001	100	100	100
N <sub>2</sub> O (0.3-0.35)	0.005	35	45	100
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (0.4-0.48)	0.007	100	100	100
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1.4-1.6)	0.01	35	40	100
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (1.4)	0.01	10	10	98
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (0.55-0.75)	0.01	100	100	100
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (1.5-1.6)	0.05	40	35	100
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (1.6-1.8)	0.02	100	100	100

The commercial adsorbent product, UOP NaX zeolite (grade APG II), and NaLSX are projected to fully remove C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> and H<sub>2</sub>O from the gas stream. These adsorbents, however, are projected to only partially remove N<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> from the gas stream. Table 2 also shows that it is projected that the composite zeolite of the invention will remove substantially all of the trace impurities in the gas stream, including N<sub>2</sub>O and all hydrocarbons present.

Although the invention has been described with particular reference to specific equipment arrangements and to a specific experiment, these features are merely exemplary of the invention and variations are contemplated. The scope of the invention is limited only by the breadth of the appended claims.

### 1. Abstract

Nitrogen oxides and low molecular weight hydrocarbons are removed from air by subjecting the air to a temperature swing adsorption process using as the adsorbent a composite zeolite product containing both zeolite type A and zeolite type X. The composite zeolite product is prepared by crystallizing a sodium ion- or sodium ion- and potassium ion-containing alumina-silica hydrogel under conditions which result in the production of a zeolitic composite which contains both zeolite type A and zeolite type X crystal domains. In a preferred embodiment, calcium ions constitute a substantial number of the composite's exchangeable cations and the type X portion of the composite zeolite product has a silicon-to-aluminum atomic ratio in the range of 0.9 to less than 1.15. The nitrogen oxide- and hydrocarbon-selective adsorbent can be incorporated into an atmospheric air prepurification plant downstream of a water vapor-selective adsorbent and a carbon dioxide-selective adsorbent.

### 2. Representative Drawing

None